

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-109021

(43)公開日 平成8年(1996)4月30日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 25/00				
B 0 1 J 20/02	C			
C 0 1 G 41/00	A			
49/00	A			
			C 0 4 B 35/ 48	Z
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平6-241663

(22)出願日 平成6年(1994)10月5日

(71)出願人 000176660

三徳金属工業株式会社

兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号

(72)発明者 八尾 伸也

大阪府吹田市山手町3-17 B-308

(72)発明者 横井 英雄

神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内

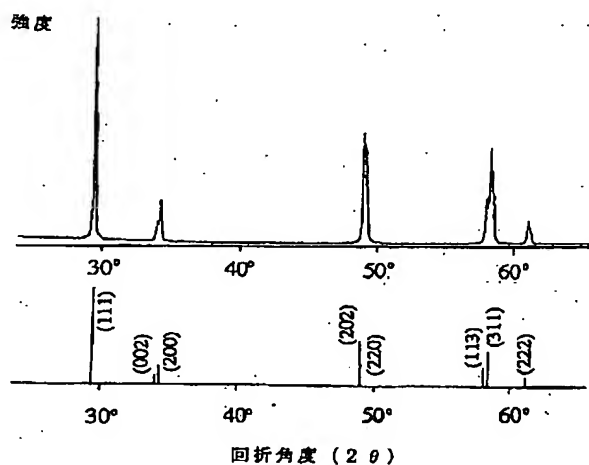
(74)代理人 弁理士 酒井 一 (外1名)

(54)【発明の名称】 酸素吸収・放出能を有する複合酸化物及びその製造法

## (57)【要約】

【構成】酸化セリウム4.99～98.89重量%、酸化ジルコニウム1～95重量%及び酸化ハフニウム0.01～20重量%を含み、更に酸化チタン、酸化タンゲステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物を0.1～10重量%含み、結晶相として $\phi$ 相を含有し、且つ400～700℃において $100\mu\text{mol/g}$ 以上の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物及びその製造法。

【効果】前記複合酸化物は、優れた酸素吸収・放出能を示し、触媒分野及び機能性セラミックス分野において極めて有用である。また前記製造法では、 $\phi$ 相を有する前記複合酸化物を、容易にしかも短時間に得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含有する複合酸化物であって、該複合酸化物が、酸化セリウム 4.99～98.89 重量%、酸化ジルコニウム 1～95 重量%及び酸化ハフニウム 0.01～20 重量%を含み、更に酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物を 0.1～10 重量%含み、結晶相として  $\phi$  相を含有し、且つ 400～700℃において  $100 \mu\text{mol/g}$  以上の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物。

【請求項 2】 セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液に、更にチタンイオン、タングステンイオン、ニッケルイオン、銅イオン、アルミニウムイオン、珪素イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、セリウム以外の希土類金属イオン又はこれらの混合物 0.1～10 重量%を含有させた溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液とを混合して複合塩沈澱物を調製した後、該複合塩沈澱物を 400℃を超える温度で焼成し、結晶相として  $\phi$  相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法。

【請求項 3】 酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムに、酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属の酸化物又はこれらの混合物を混合し、加圧成形した後、700～1500℃で焼成し、結晶相として  $\phi$  相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガス清浄用触媒、機能性セラミックス等に利用可能であり、特に優れた酸素吸収・放出能を有する新規形態の複合酸化物及びその製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、酸化セリウムは排ガス清浄用触媒、セラミックス等として大量に使用されており、例えば触媒分野においては、酸化雰囲気下で酸素吸収し、還元雰囲気下で酸素放出するという酸化セリウムの特性を利用して、排ガス成分である  $\text{HC}/\text{CO}/\text{NO}_x$  等に対する浄化率の向上等が行われている。またセラミックス分野においては前記酸化セリウムの特性を利用して、他の元素との混合物、化合物として固体電解質等の導電性セラミックス等に利用されている。このような従来の酸

化セリウムの調製法としては、例えばセリウムの硝酸塩溶液又は塩化物溶液に、シュウ酸若しくは重炭酸アンモニウムを添加し、得られる沈澱物を濾別、洗浄、乾燥及び焼成する方法等が知られている。

【0003】 しかしながら、前記方法等により製造された従来の酸化セリウムを主成分とする複合酸化物は、酸素吸収・放出能を有するものの、400～700℃においては十分な酸素吸収・放出ができず、またそれ以上の高温加熱後においては性能が低下する等の欠点がある。

【0004】 ところで、従来、高酸素吸収・放出能を有するセリウム、ジルコニウム複合酸化物（特開平 5-105428 号公報）が知られている。この複合酸化物の製造法としては、セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液に、他の金属イオンを含有させた溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液とを混合して複合塩沈澱物を調製した後、該複合塩沈澱物を 300℃以上の温度で焼結する方法が示されている。しかしながら、前記焼結温度は実質的に 400℃以下が意図されているにすぎず、更に得られる複合酸化物の結晶構造が  $\phi$  相を有することについては教示されていない。この従来の複合酸化物の結晶構造を、後述する比較例で詳細に調査したところ、 $\text{CaF}_2$  構造相、h-tetragonal 相、monoclinic 相の混合相であることが判明している（図 2 参照）。一方結晶相として、tetragonal の  $\phi$  相が知られている（V. Longo and D. Minichelli: J. Amer. Ceramic Soc., 56(1973), 600.; P. Duran, M. Gonzalez, C. Moure, J. R. Jurado and C. Pascual: J. Materials Sci., 25(1990), 5001.）。この相は 993 K で数か月焼鈍することにより初めて生成すると報告されており、その製造は極めて困難である。また酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム及びその他の金属酸化物を含む複合酸化物において、 $\phi$  相を有するものについては従来知られていないのが実情である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、優れた酸素吸収・放出能を有し、且つ酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含み、結晶相として  $\phi$  相を有する新規な複合酸化物を提供することにある。

【0006】 本発明の別の目的は、優れた酸素吸収・放出能を有し、結晶構造として  $\phi$  相を有する複合酸化物を工業的にも容易に得ることができる複合酸化物の製造法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含有する複合酸化物であって、該複合酸化物が、酸化セリウム 4.99～98.89 重量%、酸化ジルコニウム 1～95 重量%及び酸化ハフニウム 0.01～20 重量%を含み、更に酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸

化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物0.1～10重量%を含み、結晶相として $\phi$ 相を含有し、且つ400～700℃において100 $\mu\text{mol/g}$ 以上の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物が提供される。また本発明によれば、セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液に、更にチタンイオン、タングステンイオン、ニッケルイオン、銅イオン、アルミニウムイオン、珪素イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、セリウム以外の希土類金属イオン又はこれらの混合物0.1～10重量%を含有させた溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液とを混合して複合塩沈澱物を調製した後、該複合塩沈澱物を400℃を超える温度で焼成し、結晶相として $\phi$ 相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法（以下第1の製造法と称す）が提供される。更に本発明によれば、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムに、酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属の酸化物又はこれらの混合物を混合した後、加圧成形し、700～1500℃で焼成し、結晶相として $\phi$ 相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法（以下第2の製造法と称す）が提供される。

【0008】以下本発明を更に詳細に説明する。本発明の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物（以下複合酸化物Aと称す）は、酸化セリウム4.99～98.89重量%、酸化ジルコニウム1～95重量%及び酸化ハフニウム0.01～20重量%を含み、更に酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物（以下他の金属酸化物と称す）0.1～10重量%を含有する。この際各成分の含有割合が前記範囲外の場合には、十分な酸素吸収・放出能を発揮することができない。

【0009】本発明の複合酸化物Aは、400～700℃の温度範囲において、100 $\mu\text{mol/g}$ 以上、好ましくは150 $\mu\text{mol/g}$ 以上の酸素吸収・放出能を有し、このような酸素吸収・放出能は、複合酸化物A中のセリウムの価数が、製造時4価であり、水素気流中等の還元下で加熱することにより3価となり、この価数変化によって生じる。また含有されるジルコニウム及びハフニウムは、セリウムの酸素吸収・放出能を促進する成分であって、その価数は4価で一定である。また結晶構造

として $\phi$ 相を有する。この $\phi$ 相は、tetragonalの $\phi$ 相が知られている（V.Longo and D.Minichelli:J.Amer.Ceramic Soc.,56(1973),600.;P.Duran,M.Gonzalez,C.Moure,J.R.Jurado and C.Pascual:J.Materials Sci.,25(1990),5001.）。生成した $\phi$ 相には同量のh-tetragonal相とCaF<sub>2</sub>構造相が含有されている。この $\phi$ 相は、計算で算出したX線回折パターン（111）面、（002）面、（200）面、（202）面、（220）面、（113）面、（311）面及び（222）面にピークを示す結晶相であって、X線回折により同定することができる。

【0010】本発明の第1の製造法により、前記複合酸化物Aを調製するには、セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液に、チタンイオン、タングステンイオン、ニッケルイオン、銅イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン、珪素イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、セリウム以外の他の希土類金属イオン又はこれらの混合イオンを含む溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液を混合し、まずセリウム、ジルコニウム及びハフニウム含有複合塩沈澱物を調製する。該セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液は、例えば硝酸セリウム水溶液とハフニウム含有ジルコニウム硝酸塩水溶液とを混合する方法等により得ることができる。

【0011】前記セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液の濃度は、各イオンを酸化物換算して、好ましくは30～200g/リットル、特に好ましくは50～100g/リットルの範囲であり、その他の金属イオン溶液の濃度は、イオンを酸化物換算して、50～100g/リットルが望ましい。またセリウムイオン、ジルコニウムイオン、ハフニウムイオン及び他の金属イオンの配合割合は、各イオンを酸化物としての重量比で換算して、4.99～98.89:1～95:0.01～20:0.1～10であるのが好ましい。この際他の金属イオンの混合割合が0.1重量%未満の場合には、 $\phi$ 相を生成させるのが困難である。

【0012】更に前記金属イオン溶液に混合する溶液の濃度は、アンモニア水溶液の場合、好ましくは1～2N、特に好ましくは1～1.5N、重炭酸アンモニウム水溶液の場合、好ましくは50～200g/リットル、特に好ましくは100～150g/リットル、シュウ酸水溶液の場合、50～100g/リットル、特に好ましくは50～60g/リットルの範囲である。また前記金属イオンを含む溶液とアンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液との混合割合は、それぞれ重量比で、1:1～1:10が好ましい。この際得られる複合塩沈澱物は、例えば複合水酸化物、複合炭酸塩等である。

【0013】次いで前記複合塩沈澱物を400℃を超える温度で、好ましくは500～1000℃、特に好ましくは750～1000℃において1～10時間焼成することによりφ相を有する所望の複合酸化物を得ることができる。前記焼結温度が400℃以下の場合には、所望のφ相を生成させることができない。また複合塩沈澱物を予め水熱処理等してから前記焼成工程を行うこともできる。該水熱処理は、通常オートクレーブ等により実施でき、その際の温度は100～135℃、処理時間は0.5～1時間の範囲であるのが望ましい。

【0014】また本発明の第2の製造法により複合酸化物Aを調製するには、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムに、酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属の酸化物又はこれらの混合物を混合した後、加圧成形し、特定温度で焼成する。前記酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムとしては、ハフニウム含有酸化ジルコニウムを用いることもできる。前記各金属酸化物の配合割合は、重量比で、酸化セリウム4.99～98.89：酸化ジルコニウム1～95：酸化ハフニウム0.01～20：他の金属酸化物0.1～10の割合であるのが好ましい。前記他の金属酸化物の混合割合が0.1重量%未満の場合には、φ相の生成が困難である。

【0015】前記金属酸化物を混合するには、通常のボールミル等を用いて均一に混合するのが好ましい。次に混合した金属酸化物を加圧成形機で、好ましくは200～1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力でペレット状等に加圧成形する。得られた成形物は、その後、700～1500℃、好ましくは900～1300℃で、1～10時間加熱焼結することにより、φ相を有する所望の複合酸化物Aを得ることができる。得られた焼結体は、ボールミル等の粉碎機で、好ましくは1.0～100μmに粉碎して用いるのが望ましい。前記焼結温度が700℃未満の場合には、所望のφ相の生成が得られず、また1500℃を超えると酸素吸収・放出能が低下するので好ましくない。

【0016】

【発明の効果】本発明の複合酸化物Aは、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含み、結晶相としてφ相を有するので、400～700℃の温度範囲において、100μmol/g以上の酸素吸収・放出能を示し、従って、従来の酸化セリウム及びセリウム、ジルコニウム複合酸化物に代えて触媒分野及び機能性セラミックス分野において極めて有用である。また本発明の製造法では、前記φ相を有する複合酸化物Aを、容易にしかも短時間に得ることができる。

【0017】

【実施例】以下、実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0018】

【実施例1】酸化セリウム（三徳金属工業株式会社製：99.9%）23.9gと、酸化ハフニウム1.17重量%を含有する酸化ジルコニウム（三徳金属工業株式会社製、酸化ジルコニウム純度98.83重量%）25.7gと、一般市販酸化カルシウム（純度99.9%）0.4gを、ボールミルで混合後、加圧成形機で成形圧500kg/cm<sup>2</sup>としてペレットを成形後、大気圧中1500℃で5時間焼結した。このペレットをボールミルで粉碎して複合酸化物50gを得た。得られた複合酸化物を、「固体電解質を用いた閉回路酸素分析法によるプラセオジム酸化物薄膜の相変化の検出」（八尾伸也、幸塚善作：電気化学（電気化学協会誌）61, No. 2, P262(1993)）に示される電気化学的酸素ポンプ式閉回路酸素分析装置を用いて、酸素吸収・放出能特性を測定した。結果を表1に示す。またX線回折装置（島津製作所製）で結晶構造の回折を行ったところφ相を有していることが確認できた。その結果を図1に示す。更に得られた複合酸化物の組成は、酸化セリウム47.7重量%、酸化ジルコニウム50.9重量%、酸化ハフニウム0.6重量%、酸化カルシウム0.8重量%であった。

【0019】

【実施例2】高純度硝酸セリウム溶液（三徳金属工業株式会社製：純度99.9%）を水に溶解して調製した酸化セリウム濃度300g/リットルの硝酸セリウム水溶液79mlと、ジルコニウム全量に対してハフニウムを1.17重量%含有する硝酸ジルコニウム含有溶液を水に溶解して調製した酸化ジルコニウム濃度25重量%の硝酸ジルコニウム含有水溶液68mlと、硝酸イットリウム（三徳金属工業株式会社製：純度99.9重量%）を水に溶解して調製した酸化イットリウム濃度100g/リットルの硝酸イットリウム水溶液8mlとを混合し、Ce：Zr：Hf：Y=49.9：47.8：0.7：1.6（重量比）であって、複合酸化物濃度50g/リットルとしたセリウムイオン、ジルコニウムイオン、ハフニウムイオン及びイットリウムイオン含有溶液を調製した。

【0020】次いで得られた溶液1リットルに別に調製した150g/リットル重炭酸アンモニウム水溶液1リットルを添加混合し、セリウム、ジルコニウム、ハフニウム及びイットリウム含有複合炭酸塩の沈澱物を得た。

【0021】得られた複合炭酸塩を900℃で5時間焼成して複合酸化物50gを得た。この複合酸化物の組成は、酸化セリウム47.6重量%、酸化ジルコニウム50.2重量%、酸化ハフニウム0.6重量%、酸化イットリウム1.6重量%であり、またX線回折によってφ相を有していることが判った。更に複合酸化物の酸素吸収・放出特性を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

す。

### 【0022】

【実施例3】酸化セリウム（三徳金属工業株式会社製：純度99.9%）12.8gと、酸化ハフニウム1.17重量%含有する酸化ジルコニウム（三徳金属工業株式会社製：酸化ジルコニウム純度98.83重量%）36.9gと、酸化マグネシウム（和光純薬工業株式会社製：純度99.9%）0.3gを、ボールミルで混合後、加圧機で成形圧500kg/cm<sup>2</sup>としてペレットを成形後、大気中1300℃で5時間焼結した。このペレットをボールミルで粉砕して複合酸化物を得た。得られた複合酸化物について、実施例1と同様に酸素吸放出特性を測定した。結果を表1に示す。また複合酸化物の組成は、酸化セリウム25.6重量%、酸化ジルコニウム72.9重量%、酸化ハフニウム0.9重量%、酸化マグネシウム0.6重量%であり、X線回折の結果φ相を有していることが判った。

### \*【0023】

【比較例1及び2】表1に示す組成となるような原料を使用した以外は、実施例2と同様に湿式共沈法で複合酸化物を調製した。得られた複合酸化物の酸素吸放出特性を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。また実施例1と同様にX線回折を行った。その結果を図2に示す。

### 【0024】

【比較例3及び4】表1に示す組成となるような原料を使用した以外は、実施例1と同様に乾式混合焼結法で複合酸化物を調製した。得られた複合酸化物の酸素吸放出特性を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。また実施例1と同様にX線回折を行った。その結果を図2に示す。

### 【0025】

### 【表1】

	組 成 (酸化物重量%)						酸素吸放出能 酸素μmol/g
	Co	Zr	Hf	Ca	Y	Mg	
実施例 1	57.7	41.0	0.5	0.8	—	—	915
" 2	46.7	50.2	0.6	—	1.5	—	917
" 3	25.6	72.9	0.9	—	—	0.6	552
比較例 1	58.2	41.3	0.5	—	—	—	463
" 2	48.1	51.3	0.6	—	—	—	555
" 3	42.8	56.5	0.7	—	—	—	516
" 4	25.8	73.3	0.9	—	—	—	405

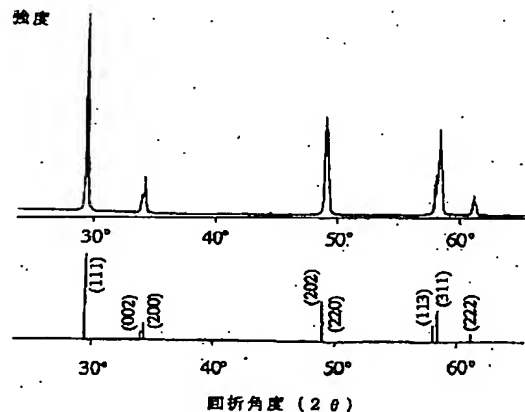
### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1で合成した複合酸化物のX線回折の結果と、φ相の計算値によるX線パターンとを示すグラフである。

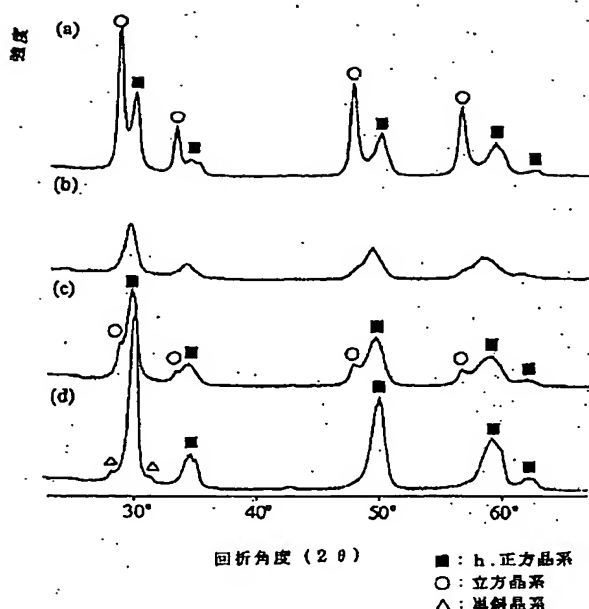
【図2】図2は、比較例1～4で合成した複合酸化物の※

※ X線回折による結晶構造を示すグラフであって、(a)は比較例1のグラフ、(b)は比較例2のグラフ、(c)は比較例3のグラフ、(d)は比較例4のグラフである。

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成7年10月12日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液に、更にチタンイオン、タングステンイオン、ニッケルイオン、銅イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン、珪素イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、セリウム以外の希土類金属イオン又はこれらの混合物0.1～10重量%を含有させた溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液とを混合して複合塩沈澱物を調製した後、該複合塩沈澱物を400℃を超える温度で焼成し、結晶相として $\phi$ 相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項3】 酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムに、酸化チタン、酸化タングステン、酸化

ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属の酸化物又はこれらの混合物を混合し、加圧成形した後、700～1500℃で焼成し、結晶相として $\phi$ 相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含有する複合酸化物であって、該複合酸化物が、酸化セリウム4.99～98.89重量%、酸化ジルコニウム1～95重量%及び酸化ハフニウム0.01～20重量%を含み、更に酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物0.1～10重量%を含み、結晶相として $\phi$ 相を含有し、且つ400～700℃において100  $\mu\text{mol/g}$ 以上の酸素吸収・放出能

を有する複合酸化物が提供される。また本発明によれば、セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液に、更にチタンイオン、タンゲステンイオン、ニッケルイオン、銅イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン、珪素イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、セリウム以外の希土類金属イオン又はこれらの混合物0.1～10重量%を含有させた溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液とを混合して複合塩沈澱物を調製した後、該複合塩沈澱物を400℃を超える温度で焼成し、結晶相として $\phi$ 相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法（以下第1の製造法と称す）が提供される。更に本発明によれば、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムに、酸化チタン、酸化タンゲステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属の酸化物又はこれらの混合物を混合した後、加圧成形し、700～1500℃で焼成し、結晶相として $\phi$ 相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法（以下第2の製造法と称す）が提供される。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

\*【0018】

【実施例1】酸化セリウム（三徳金属工業株式会社製：99.9%）23.9gと、酸化ハフニウム1.17重量%を含有する酸化ジルコニウム（三徳金属工業株式会社製、酸化ジルコニウム純度98.83重量%）25.7gと、一般市販酸化カルシウム（純度99.9%）0.4gを、ボールミルで混合後、加圧成形機で成形圧500kg/cm<sup>2</sup>としてペレットを成形後、大気圧中1500℃で5時間焼結した。このペレットをボールミルで粉砕して複合酸化物50gを得た。得られた複合酸化物を、「固体電解質を用いた閉回路酸素分析手法によるプラセオジム酸化物薄膜の相変化の検出」（八尾伸也、幸塚善作：電気化学（電気化学協会誌）61, No. 2, P262(1993)）に示される電気化学的酸素ポンプ式閉回路酸素分析装置を用いて、酸素吸収・放出能特性を測定した。結果を表1に示す。またX線回折装置（島津製作所製）で結晶構造の回折を行ったところ $\phi$ 相を有していることが確認できた。その結果を図1に示す。更に得られた複合酸化物の組成は、酸化セリウム57.7重量%、酸化ジルコニウム41.0重量%、酸化ハフニウム0.5重量%、酸化カルシウム0.8重量%であった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【表1】

\*

	組成（酸化物重量%）						酸素吸放出能 酸素 $\mu\text{mol/g}$
	Ce	Zr	Hf	Ca	Y	Mg	
実施例1	57.7	41.0	0.5	0.8	—	—	935
実施例2	47.6	50.2	0.6	—	1.6	—	917
実施例3	25.6	72.9	0.9	—	—	0.6	552
比較例1	58.2	41.3	0.5	—	—	—	463
比較例2	48.1	51.3	0.6	—	—	—	655
比較例3	42.8	56.5	0.7	—	—	—	516
比較例4	25.8	73.3	0.9	—	—	—	408

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C01G 53/00

C04B 35/48

35/50

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-109021

(43)Date of publication of application : 30.04.1996

---

(51)Int.Cl. C01G 25/00  
B01J 20/02  
C01G 41/00  
C01G 49/00  
C01G 53/00  
C04B 35/48  
C04B 35/50

---

(21)Application number : 06-241663

(71)Applicant : SANTOKU KINZOKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 05.10.1994

(72)Inventor : YAO SHINYA  
YOKOI HIDEO

---

## (54) COMPOSITE OXIDE HAVING OXYGEN-ABSORBING AND RELEASING ABILITY AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the composite oxide having an excellent oxygenabsorbing and releasing ability and having a  $\phi$  phase as a crystal phase by adding specific metal oxides.

CONSTITUTION: A solution containing cerium ions, zirconium ions and hafnium ions is mixed with a solution containing other ions such as titanium ions or tungsten ions and an ammonium aqueous solution, an ammonium bicarbonate aqueous solution or an oxalic acid aqueous solution to obtain the composite salt precipitates containing the cerium, the zirconium and the hafnium. The precipitates are calcined at 500-1000°C for 1-10hr to obtain the composite oxide having a  $\phi$  phase as a crystal phase. The composite oxide contains 4.99-98.89wt.% of cerium oxide, 1-95wt.% of zirconium oxide, 0.01-20wt.% of hafnium oxide, and further 1-10wt.% of another metal oxide such as titanium oxide or tungsten oxide or their mixture, and has an oxygen-absorbing and releasing ability of  $\geq 100\mu\text{mol/g}$  at 400-700°C.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3505236

[Date of registration] 19.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a multiple oxide containing cerium oxide, a zirconium dioxide, and an oxidation hafnium. This multiple oxide contains 4.99 - 98.89 % of the weight of cerium oxide, 1 - 95 % of the weight of zirconium dioxides, and 0.01 - 20 % of the weight of oxidation hafniums. Furthermore, titanium oxide, tungstic oxide, nickel oxide, copper oxide, an iron oxide, An aluminum oxide, oxidization silicon, beryllium oxide, a magnesium oxide, The multiple oxide which contains phi phase as a crystal phase, including the rare earth metal oxides or such mixture other than a calcium oxide, a strontium oxide, the barium oxide, and a cerium 0.1 to 10% of the weight, and has the oxygen uptake and emission ability more than 100micromol/g in 400-700 degrees C.

[Claim 2] In the solution containing cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion Furthermore, titanium ion, tungsten ion, nickel ion, a copper ion, Aluminum ion, silicon ion, beryllium ion, magnesium ion, The solution which made calcium ion, strontium ion, barium ion, rare earth metal ion other than a cerium, or 0.1 - 10 % of the weight of such mixture contain, The manufacturing method of the multiple oxide which has the oxygen uptake and emission ability characterized by calcinating these compound salt settlings at the temperature exceeding 400 degrees C, and making phi phase generate as a crystal phase after mixing an aqueous ammonia solution, an ammonium bicarbonate water solution, or an oxalic acid water solution and preparing compound salt settlings.

[Claim 3] The manufacturing method of the multiple oxide which has the oxygen uptake and emission ability characterized by calcinating to cerium oxide, a zirconium dioxide, and an oxidization hafnium at 700-1500 degrees C, and making them generate phi phase as a crystal phase after mixing the oxides or such mixture of a rare earth metal other than titanium oxide, tungstic oxide, nickel oxide, oxidization copper, an aluminum oxide, oxidization silicon, beryllium oxide, magnesium oxide, a calcium oxide, a strontium oxide, the barium oxide, and a cerium and carrying out pressing.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the multiple oxide of the new gestalt which has the oxygen uptake and emission ability which is available to the catalyst for exhaust gas clarification, functional ceramics, etc., and was especially excellent in them, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, improvement of the rate of purification to HC/CO/NO<sub>x</sub> which is an exhaust gas component etc. is performed using the property of the cerium oxide of cerium oxide being used in large quantities as the catalyst for exhaust gas clarification, ceramics, etc., for example, carrying out oxygen uptake under an oxidizing atmosphere in the catalyst field, and carrying out oxygen emission under reducing atmosphere. Moreover, in the ceramic field, it is used for conductive ceramics, such as a solid electrolyte, etc. as mixture with other elements, and a compound using the property of said cerium oxide. As the method of preparation of such conventional cerium oxide, oxalic acid or ammonium bicarbonate is added in the nitrate solution or chloride solution of a cerium, and the method of washing, drying and calcinating the settlings obtained a \*\* exception etc. is learned, for example.

[0003] However, although the multiple oxide which uses as a principal component the conventional cerium oxide manufactured by said approach etc. has oxygen uptake and emission ability, it cannot perform sufficient oxygen uptake and emission in 400-700 degrees C, and has the fault of the engine performance falling after the heating at high temperature beyond it.

[0004] By the way, the cerium and zirconium multiple oxide (JP,5-105428,A) which have hyperoxia absorption / emission ability are known conventionally. As a manufacturing method of this multiple oxide, after mixing the solution which made other metal ions contain, and an aqueous ammonia solution, an ammonium bicarbonate water solution or an oxalic acid water solution in the solution containing cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion and preparing compound salt settlings in it, the approach of sintering these compound salt settlings at the temperature of 300 degrees C or more is shown in it. however, as for said sintering temperature, 400 degrees C or less are meant substantially -- \*\*\*\* -- it does not pass and is not taught about the crystal structure of the multiple oxide obtained further having phi phase. When the crystal structure of this conventional multiple oxide is investigated in a detail in the example of a comparison mentioned later, it has become clear that it is the mixed phase of CaF<sub>2</sub> tectofacies, a h-terragonal phase, and a monoclinic phase (refer to drawing 2 ). On the other hand, phi phase of tetragonal is known as a crystal phase (V. Longo and D.Minichelli:J.Amer, Ceramic Soc., 56 (1973), 600.-Duran, M Gonzalez, C.Moure, J.R.Jurado and C.Pascual:J.Materials Sci., 25 (1990), 5001.). It is reported that this phase will not be generated without annealing several months by 993K, and that manufacture is very difficult. Moreover, in the multiple oxide containing cerium oxide, a zirconium dioxide, an oxidation hafnium, and other metallic oxides, the actual condition is not conventionally known about what has phi phase.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the new multiple oxide which has outstanding oxygen uptake and emission ability, and has phi phase as a crystal phase including cerium oxide, a zirconium dioxide, and an oxidation hafnium.

[0006] Another purpose of this invention is to offer the manufacturing method of the multiple oxide which can obtain industrially and easily the multiple oxide which has outstanding oxygen uptake and emission ability, and has phi phase as the crystal structure.

[0007]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, it is a multiple oxide containing cerium oxide,

a zirconium dioxide, and an oxidation hafnium. This multiple oxide contains 4.99 - 98.89 % of the weight of cerium oxide, 1 - 95 % of the weight of zirconium dioxides, and 0.01 - 20 % of the weight of oxidation hafniums. Furthermore, titanium oxide, tungstic oxide, nickel oxide, copper oxide, an iron oxide, An aluminum oxide, oxidization silicon, beryllium oxide, a magnesium oxide, The rare earth metal oxides or 0.1 - 10 % of the weight of such mixture other than a calcium oxide, a strontium oxide, the barium oxide, and a cerium is included. The multiple oxide which contains phi phase as a crystal phase, and has the oxygen uptake and emission ability more than 100micromol/g in 400-700 degrees C is offered. According to this invention, in moreover, the solution containing cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion Furthermore, titanium ion, tungsten ion, nickel ion, a copper ion, Aluminum ion, silicon ion, beryllium ion, magnesium ion, The solution which made calcium ion, strontium ion, barium ion, rare earth metal ion other than a cerium, or 0.1 - 10 % of the weight of such mixture contain, After mixing an aqueous ammonia solution, an ammonium bicarbonate water solution, or an oxalic acid water solution and preparing compound salt settlings, These compound salt settlings are calcinated at the temperature exceeding 400 degrees C, and the manufacturing method (the 1st manufacturing method is called below) of the multiple oxide which has the oxygen uptake and emission ability characterized by making phi phase generate as a crystal phase is offered. According to this invention, furthermore, to cerium oxide, a zirconium dioxide, and an oxidation hafnium Titanium oxide, tungstic oxide, nickel oxide, copper oxide, an aluminum oxide, Oxidization silicon, beryllium oxide, magnesium oxide, a calcium oxide, a strontium oxide, After mixing the oxides or such mixture of a rare earth metal other than the barium oxide and a cerium, Pressing is carried out, it calcinates at 700-1500 degrees C, and the manufacturing method (the 2nd manufacturing method is called below) of the multiple oxide which has the oxygen uptake and emission ability characterized by making phi phase generate as a crystal phase is offered.

[0008] This invention is further explained to a detail below. The multiple oxide (a multiple oxide A is called below) which has the oxygen uptake and emission ability of this invention contains the rare earth metal oxides or 0.1 - 10 % of the weight (a metallic oxide besides the following is called) of such mixture other than titanium oxide, tungstic oxide, nickel oxide, oxidization copper, ferrous oxide, an aluminum oxide, oxidization silicon, beryllium oxide, magnesium oxide, a calcium oxide, a strontium oxide, the barium oxide, and a cerium further including 4.99 - 98.89 % of the weight of cerium oxide, 1 - 95 % of the weight of zirconium dioxides, and 0.01 - 20 % of the weight of oxidization hafniums. Under the present circumstances, the content rate of each component cannot demonstrate sufficient oxygen uptake and emission ability, when [ said ] out of range.

[0009] In a 400-700-degree C temperature requirement, more than 100micromol/g, preferably, the multiple oxide A of this invention has the oxygen uptake and emission ability more than 150micromol/g, and the valence of the cerium in a multiple oxide A is tetravalence at the time of manufacture, and serves as trivalent by heating under reduction of the hydrogen air-current middle class, and it produces such oxygen uptake and emission ability by this valence change. Moreover, the zirconium and hafnium to contain are a component which promotes the oxygen uptake and emission ability of a cerium, and the valence is fixed at tetravalence. Moreover, it has phi phase as the crystal structure. As for this phi phase, phi phase of tetragonal is known (V. Longo and D.Minichelli:J.Amer, Ceramic Soc., 56 (1973), 600.-Duran, M Gonzalez, C.Moure, J.R.Jurado and C.Pascual:J.Materials Sci., 25 (1990), 5001.). In generated phi phase, the h-tetragonal phase of tales doses and CaF2 tectofacies contain. This phi phase is a crystal phase which shows a peak to the field (111), the field (002), the field (200), the field (202), the field (220), the field (113), field (311), and (222) field of the X diffraction pattern computed by count, and can be identified according to an X diffraction.

[0010] According to the 1st manufacturing method of this invention, in order to prepare said multiple oxide A In the solution containing cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion Titanium ion, tungsten ion, nickel ion, a copper ion, iron ion, The solution containing aluminum ion, silicon ion, beryllium ion, magnesium ion, calcium ion, strontium ion, barium ion, other rare earth metal ion other than a cerium, or these mixed ion, An aqueous ammonia solution, an ammonium bicarbonate water solution, or an oxalic acid water solution is mixed, and a cerium, a zirconium, and hafnium content compound salt settlings are prepared first. The solution containing this cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion can be obtained by the approach of mixing for example, a cerium-nitrate water solution and a hafnium content zirconium nitrate water solution etc.

[0011] The concentration of the solution containing said cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion carries out the oxide conversion of each ion, 30-200g /is [ l. ] the range of 50-100g/l. especially preferably, and its l. is [ the concentration of other metal ion solutions carries out the oxide conversion of the ion and ] preferably desirable in 50-100g /. Moreover, the blending ratio of coal of cerium ion, zirconium ion, hafnium ion, and

other metal ions converts each ion by the weight ratio as an oxide, and it is desirable that it is 4.99-98.89:1-95:0.01-20:0.1-10. Under the present circumstances, when the mixed rate of other metal ions is less than 0.1 % of the weight, it is difficult to make phi phase generate.

[0012] Furthermore, in the case of an aqueous ammonia solution, in the case of 1-1.5N, and an ammonium bicarbonate water solution, 1-2 Ns, when 50-200g /of concentration of the solution mixed in said metal ion solution is [ 1. ] 100-150g [ 1. ] /and an oxalic acid water solution especially preferably preferably, it is [ 1. ] the range of 50-60g/l. especially preferably 50-100g /especially preferably preferably. Moreover, the mixed rate with the solution containing said metal ion, an aqueous ammonia solution, an ammonium bicarbonate water solution, or an oxalic acid water solution is a weight ratio, respectively, and 1:1-1:10 are desirable. Under the present circumstances, the compound salt settlings obtained are for example, a compound hydroxide, a compound carbonate, etc.

[0013] Subsequently, the multiple oxide of the request which has phi phase can be obtained by calcinating [ at the temperature which exceeds 400 degrees C for said compound salt settlings ] 500-1000 degrees C in 750-1000 degrees C for 1 to 10 hours especially preferably. When said sintering temperature is 400 degrees C or less, desired phi phase cannot be made to generate. Moreover, after hydrothermal processing etc. carries out compound salt settlings beforehand, said baking process can also be performed. This hydrothermal processing can usually be carried out with an autoclave etc., and it is desirable for the temperature in that case to be 100-135 degrees C, and for the range of the processing time to be 0.5 - 1 hour.

[0014] Moreover, in order to prepare a multiple oxide A according to the 2nd manufacturing method of this invention, after mixing the oxides or such mixture of a rare earth metal other than titanium oxide, tungstic oxide, nickel oxide, oxidation copper, an aluminum oxide, oxidation silicon, beryllium oxide, magnesium oxide, a calcium oxide, a strontium oxide, the barium oxide, and a cerium to cerium oxide, a zirconium dioxide, and an oxidation hafnium, pressing is carried out to them and it calcinates at specific temperature to them. A hafnium content zirconium dioxide can also be used as said zirconium dioxide and an oxidation hafnium. The blending ratio of coal of each of said metallic oxide is a weight ratio, and it is desirable that it is the rate of the metallic oxides 0.1-10 besides cerium oxide 4.99-98.89:zirconium dioxide 1 - 95:oxidation hafnium 0.01-20:. When the mixed rate of a metallic oxide besides the above is less than 0.1 % of the weight, generation of phi phase is difficult.

[0015] In order to mix said metallic oxide, it is desirable to mix to homogeneity using the usual ball mill etc. Next, pressing of the mixed metallic oxide is preferably carried out to a pellet type etc. by the pressure of 200-1000kg/cm<sup>2</sup> with a pressing machine. After that, preferably, the obtained moldings is 900-1300 degrees C, and can obtain 700-1500 degrees C of multiple oxides A of the request which has phi phase by carrying out heating sintering for 1 to 10 hours. The obtained sintered compacts are grinders, such as a ball mill, and it is desirable to grind and use for 1.0-100 micrometers preferably. When said sintering temperature is less than 700 degrees C, since oxygen uptake and emission ability will fall if generation of desired phi phase is not obtained and it exceeds 1500 degrees C, it is not desirable.

[0016]

[Effect of the Invention] Since the multiple oxide A of this invention has phi phase as a crystal phase including cerium oxide, a zirconium dioxide, and an oxidation hafnium, in a 400-700-degree C temperature requirement, it shows the oxygen uptake and emission ability more than 100micromol/g, therefore replaces it with conventional cerium oxide and a cerium, and a zirconium multiple oxide, and is very useful in the catalyst field and the functional-ceramics field. Moreover in the manufacturing method of this invention, the multiple oxide A which has the aforementioned phi phase can be obtained easily in a short time.

[0017]

[Example] Hereafter, although an example and the example of a comparison explain to a detail further, this invention is not limited to these.

[0018]

[Example 1] It sintered after mixing with the ball mill, and 0.4g (99.9% of purity) of general marketing calcium oxides was sintered at 1500 degrees C among [ after fabricating a pellet ] atmospheric pressure as moulding pressure of 500kg/cm<sup>2</sup> with the pressing machine for 5 hours with 23.9g (triple-purpose metal-industry incorporated company make: 99.9%) of cerium oxide, and 25.7g (triple-purpose metal industry incorporated company make, 98.83 % of the weight of zirconium dioxide purity) of zirconium dioxides containing 1.17 % of the weight of oxidation hafniums. The ball mill ground this pellet and 50g of multiple oxides was obtained. Oxygen uptake and an emission ability property were measured using the electrochemical oxygen-pumping type closed circuit oxygen analyzer shown in "detection of the phase

change of the praseodymium oxide thin film by the closed circuit oxygen tools of analysis using a solid electrolyte" (Shinya Yao, Zensaku Yukitsuka: electrochemistry (electrochemistry association magazine) 61, No.2, P262 (1993)) in the obtained multiple oxide. A result is shown in Table 1. Moreover, when X-ray diffractometer (Shimadzu Corp. make) performed diffraction of the crystal structure, it has checked having phi phase. The result is shown in drawing 1. Furthermore, the presentations of the obtained multiple oxide were 47.7 % of the weight of cerium oxide, 50.9 % of the weight of zirconium dioxides, 0.6 % of the weight of oxidation hafniums, and 0.8 % of the weight of calcium oxides.

[0019]

[Example 2] 79ml of cerium-nitrate water solutions with a cerium oxide concentration of 300g [l. ] which dissolved in water and prepared the high grade cerium-nitrate solution (triple-purpose metal industrial-stock type firm make: 99.9% of purity), 68ml of zirconium-nitrate content water solutions of 25 % of the weight of zirconium dioxide concentration which dissolved in water and prepared the zirconium-nitrate content solution which contains a hafnium 1.17% of the weight to the zirconium whole quantity, 8ml of nitric-acid yttrium water solutions with a yttrium oxide concentration of 100g [l. ] which dissolved in water and prepared the nitric-acid yttrium (triple-purpose metal industrial-stock type firm make: 99.9 % of the weight of purity) is mixed. Ce:Zr:Hf:Y=49.9: It is 47.8:0.7:1.6 (weight ratio), and the cerium ion made into the multiple oxide concentration of 50g/l., zirconium ion, hafnium ion, and an yttrium ion content solution were prepared.

[0020] Subsequently, addition mixing of the 1l. of the 150g [l. ] ammonium bicarbonate water solutions independently prepared in 1l. of obtained solutions was carried out, and the settlings of a cerium, a zirconium, a hafnium, and an yttrium content compound carbonate were obtained.

[0021] The obtained compound carbonate was calcinated at 900 degrees C for 5 hours, and 50g of multiple oxides was obtained. The presentations of this multiple oxide are 47.6 % of the weight of cerium oxide, 50.2 % of the weight of zirconium dioxides, 0.6 % of the weight of oxidation hafniums, and 1.6 % of the weight of yttrium oxide, and it turned out that it has phi phase according to the X diffraction. Furthermore, the oxygen absorption/emission property of a multiple oxide was measured like the example 1. A result is shown in Table 1.

[0022]

[Example 3] It sintered after mixing with the ball mill, and 0.3g (the Wako Pure Chem Industries make: 99.9% of purity) of magnesium oxide was sintered at 1300 degrees C among [ after fabricating a pellet ] atmospheric air as moulding pressure of 500kg/cm<sup>2</sup> for 5 hours with the pressurization machine with 12.8g (triple-purpose metal-industry incorporated company make: 99.9% of purity) of cerium oxide, and 36.9g (triple-purpose metal-industry incorporated company make: 98.83 % of the weight of zirconium dioxide purity) of zirconium dioxides contained 1.17 % of the weight of oxidization hafniums. The ball mill ground this pellet and the multiple oxide was obtained. About the obtained multiple oxide, the oxygen absorption/emission property was measured like the example 1. A result is shown in Table 1. Moreover, the presentations of a multiple oxide are 25.6 % of the weight of cerium oxide, 72.9 % of the weight of zirconium dioxides, 0.9 % of the weight of oxidation hafniums, and 0.6 % of the weight of magnesium oxides, and it turned out that it has phi phase as a result of an X diffraction.

[0023]

[The examples 1 and 2 of a comparison] The multiple oxide was prepared with the wet coprecipitation method like the example 2 except having used a raw material which serves as a presentation shown in Table 1. The oxygen absorption/emission property of the obtained multiple oxide was measured like the example 1. The result is shown in Table 1. Moreover, the X diffraction as well as an example 1 was performed. The result is shown in drawing 2.

[0024]

[The examples 3 and 4 of a comparison] The multiple oxide was prepared with the dry-blending sintering process like the example 1 except having used a raw material which serves as a presentation shown in Table 1. The oxygen absorption/emission property of the obtained multiple oxide was measured like the example 1. The result is shown in Table 1. Moreover, the X diffraction as well as an example 1 was performed. The result is shown in drawing 2.

[0025]

[Table 1]

	組 成 (酸化物重量%)						酸 素 吸 放 出 能
	Ce	Zr	Hf	Ca	Y	Mg	酸素 $\mu\text{mol/g}$
実施例 1	57.7	41.0	0.5	0.8	—	—	935
" 2	45.7	50.2	0.6	—	1.6	—	917
" 3	25.6	72.9	0.9	—	—	0.6	552
比較例 1	58.2	41.3	0.5	—	—	—	463
" 2	48.1	51.3	0.6	—	—	—	655
" 3	42.8	56.5	0.7	—	—	—	516
" 4	25.8	73.3	0.9	—	—	—	408

---

[Translation done.]

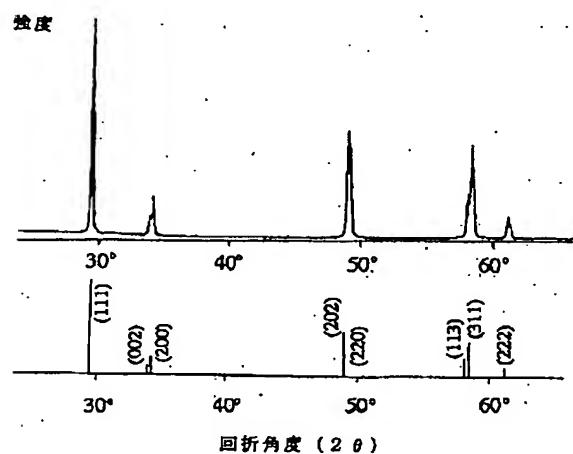
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

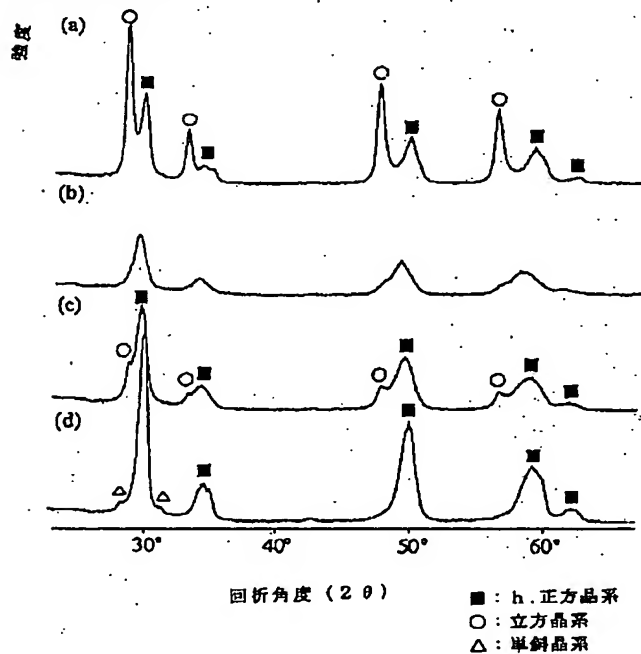
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

## \* NOTICES \*

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

 WRITTEN AMENDMENT
 

---

----- [a procedure revision]

[Filing Date] October 12, Heisei 7

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim 2

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Claim 2] In the solution containing cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion Furthermore, titanium ion, tungsten ion, nickel ion, a copper ion, Iron ion, aluminum ion, silicon ion, beryllium ion, magnesium ion, The solution which made calcium ion, strontium ion, barium ion, rare earth metal ion other than a cerium, or 0.1 - 10 % of the weight of such mixture contain, The manufacturing method of the multiple oxide which has the oxygen uptake and emission ability characterized by calcinating these compound salt settlings at the temperature exceeding 400 degrees C, and making phi phase generate as a crystal phase after mixing an aqueous ammonia solution, an ammonium bicarbonate water solution, or an oxalic acid water solution and preparing compound salt settlings.

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim 3

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Claim 3] The manufacturing method of the multiple oxide which has the oxygen uptake and emission ability characterized by calcinating to cerium oxide, a zirconium dioxide, and an oxidation hafnium at 700-1500 degrees C, and making them generate phi phase as a crystal phase after mixing the oxides or such mixture of a rare earth metal other than titanium oxide, tungstic oxide, nickel oxide, oxidization copper, ferrous oxide, an aluminum oxide, oxidization silicon, beryllium oxide, magnesium oxide, a calcium oxide, a strontium oxide, the barium oxide, and a cerium and carrying out pressing.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0007

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0007]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, it is a multiple oxide containing cerium oxide, a zirconium dioxide, and an oxidation hafnium. This multiple oxide contains 4.99 - 98.89 % of the weight of cerium oxide, 1 - 95 % of the weight of zirconium dioxides, and 0.01 - 20 % of the weight of oxidation hafniums. Furthermore, titanium oxide, tungstic oxide, nickel oxide, copper oxide, an iron oxide, An aluminum oxide, oxidization silicon, beryllium oxide, a magnesium oxide, The rare earth metal oxides or 0.1 - 10 % of the weight of such mixture other than a calcium oxide, a strontium oxide, the barium oxide, and a cerium is included. The multiple oxide which contains phi phase as a crystal phase, and has the oxygen uptake and emission ability more than 100micromol/g in 400-700 degrees C is offered. According to this invention, in moreover, the solution containing cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion Furthermore, titanium ion, tungsten ion, nickel ion, a copper ion, Iron ion, aluminum ion, silicon ion, beryllium ion, magnesium ion, The solution which made calcium ion, strontium ion, barium ion, rare earth



metal ion other than a cerium, or 0.1 - 10 % of the weight of such mixture contain, After mixing an aqueous ammonia solution, an ammonium bicarbonate water solution, or an oxalic acid water solution and preparing compound salt settlings, These compound salt settlings are calcinated at the temperature exceeding 400 degrees C, and the manufacturing method (the 1st manufacturing method is called below) of the multiple oxide which has the oxygen uptake and emission ability characterized by making phi phase generate as a crystal phase is offered. According to this invention, furthermore, to cerium oxide, a zirconium dioxide, and an oxidation hafnium Titanium oxide, tungstic oxide, nickel oxide, copper oxide, an iron oxide, an aluminum oxide, Oxidization silicon, beryllium oxide, magnesium oxide, a calcium oxide, a strontium oxide, After mixing the oxides or such mixture of a rare earth metal other than the barium oxide and a cerium, Pressing is carried out, it calcinates at 700-1500 degrees C, and the manufacturing method (the 2nd manufacturing method is called below) of the multiple oxide which has the oxygen uptake and emission ability characterized by making phi phase generate as a crystal phase is offered.

[Procedure amendment 4]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0018

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0018]

[Example 1] It sintered after mixing with the ball mill, and 0.4g (99.9% of purity) of general marketing calcium oxides was sintered at 1500 degrees C among [ after fabricating a pellet ] atmospheric pressure as moulding pressure of 500kg/cm<sup>2</sup> with the pressing machine for 5 hours with 23.9g (triple-purpose metal-industry incorporated company make: 99.9%) of cerium oxide, and 25.7g (triple-purpose metal industry incorporated company make, 98.83 % of the weight of zirconium dioxide purity) of zirconium dioxides containing 1.17 % of the weight of oxidization hafniums. The ball mill ground this pellet and 50g of multiple oxides was obtained. Oxygen uptake and an emission ability property were measured using the electrochemical oxygen-pumping type closed circuit oxygen analyzer shown in "detection of the phase change of the praseodymium oxide thin film by the closed circuit oxygen tools of analysis using a solid electrolyte" (Shinya Yao, Zensaku Yukitsuka: electrochemistry (electrochemistry association magazine) 61, No.2, P262 (1993)) in the obtained multiple oxide. A result is shown in Table 1. Moreover, when X-ray diffractometer (Shimadzu Corp. make) performed diffraction of the crystal structure, it has checked having phi phase. The result is shown in drawing 1 . Furthermore, the presentations of the obtained multiple oxide were 57.7 % of the weight of cerium oxide, 41.0 % of the weight of zirconium dioxides, 0.5 % of the weight of oxidization hafniums, and 0.8 % of the weight of calcium oxides.

[Procedure amendment 5]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0025

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0025]

[Table 1]

	組成 (酸化物重量%)						酸素吸放出能
	C e	Z r	H f	C a	Y	M g	酸素 $\mu\text{mol/g}$
実施例 1	57.7	41.0	0.5	0.8	—	—	9 3 5
実施例 2	47.6	50.2	0.6	—	1.6	—	9 1 7
実施例 3	25.6	72.9	0.9	—	—	0.6	5 5 2
比較例 1	58.2	41.3	0.5	—	—	—	4 6 3
比較例 2	48.1	51.3	0.6	—	—	—	6 5 5
比較例 3	42.8	56.5	0.7	—	—	—	5 1 6
比較例 4	25.8	73.3	0.9	—	—	—	4 0 8

---

[Translation done.]